

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-176441

(43)Date of publication of application : 02.07.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-344663

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 15.12.1997

(72)Inventor : KASAI MASAHIRO
DOSONO TOSHINORI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material for safe battery, having a long lifetime and a high capacity by adding at least one or more kinds of elements except for Li, Mn and oxygen to the oxide having a specified spinel type structure at a mole ratio in a specified range with respect to the total quantity of Mn.

SOLUTION: This positive electrode active material is an oxide, having the spinel type structure represented by a formula $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 1.33$). At least one or more kinds of elements except for Li, Mn and oxygen is added at 0.01-10% of mole ratio with respect to the total amount of Mn. At least one element from among B, P, Mg, As, Sb, Zr, Na, Be, Y, Si, Al, C, F, Bi, Pb, Ge, Sn is preferably added at 0.01-10% in mole ratio. One or more kinds of elements except for Li, Mn, oxygen transition metal M is preferably added to the oxide having a spinel structure represented by a formula $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($0 < x < 1.33$, $0 < y < 2$, M is at least one or more kinds of transition metals which differs from Mn) at 0.01-10% of mole ratio with respect to the total amount of Mn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 7 6 4 4 1

(43)公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 7 月 2 日

(51)Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 4/58			H01M 4/58	
4/02			4/02	C
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平 9 - 3 4 4 6 6 3

(22)出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 1 2 月 1 5 日

(71)出願人 0 0 0 0 0 5 1 0 8

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

(72)発明者 葛西 昌弘

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 堂園 利徳

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

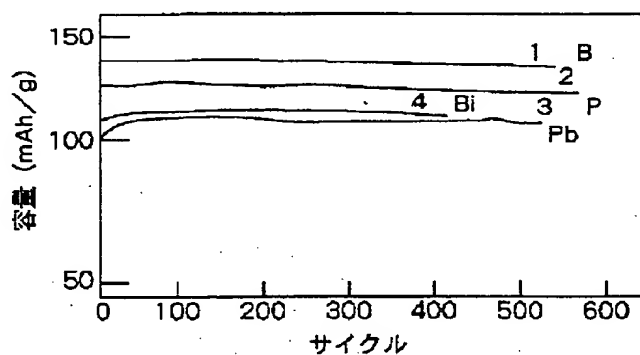
(54)【発明の名称】リチウム 2 次電池

(57)【要約】

【課題】携帯用機器あるいは電気自動車に適応するための高性能 2 次電池を得る。

【解決手段】スピネル型酸化物 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 1.33$) に、異種元素を添加したものを活物質として用いる。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウムイオンがインサージョンすることによって、充放電可能な2次電池を作製するための活物質であって、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_x$ ($0 < x < 1.33$) なる化学式によって規定されるスピネル型構造をもつ酸化物にLi, Mn, 酸素以外の少なくとも1種類以上の元素をMnの総量に対して、モル比で0.01%から10%まで添加したことを特徴とする活物質材料および、本物質を正極材料として用いたリチウム2次電池。

【請求項2】リチウムイオンがインサージョンすることによって、充放電可能な2次電池を作製するための活物質であって、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_x$ ($0 < x < 1.33$) なる化学式によって規定されるスピネル型構造をもつ酸化物にMnの総量に対して、モル比で0.01%から10%までB, P, Mg, As, Sb, Zr, Na, Be, Y, Si, Al, C, F, Bi, Pb, Ge, Snのうち少なくとも一つの元素を添加したことを特徴とする活物質材料および、本物質を正極材料として用いたリチウム2次電池。

【請求項3】リチウムイオンがインサージョンすることによって、充放電可能な2次電池を作製するための活物質であって、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_x$ ($0 < x < 1.33$) なる化学式によって規定されるスピネル型構造をもつ酸化物に、Li, Mn, 酸素以外の少なくとも1種類以上の元素をMnの総量に対して、モル比で0.01%から10%まで添加し、400℃から900℃の温度で、熱処理をして得られることを特徴とした2次電池用活物質材料およびその製造方法。

【請求項4】リチウムイオンがインサージョンすることによって、充放電可能な2次電池を作製するための活物質であって、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_x$ ($0 < x < 1.33$, $0 < y < 2$, M:Mnとは異なる少なくとも1種類以上の遷移金属) なる化学式によって規定されるスピネル型構造をもつ酸化物に、上記Li, Mn, 酸素および遷移金属元素M以外の少なくとも1種類以上の元素をMnの総量に対して、モル比で0.01%から10%まで添加して得られることを特徴とする2次電池用活物質及びこれを用いたリチウム2次電池。

【請求項5】上記請求項4において、上記Liおよび遷移金属元素Mとは異なる少なくとも一つの添加元素とは、B, P, Mg, As, Sb, Zr, Na, Be, Y, Si, Al, C, F, Bi, Pb, Ge, Snのうち少なくとも一つであることを特徴とする、2次電池用活物質及びこれを用いたリチウム2次電池。

【請求項6】リチウムイオンがインサージョンすることによって、充放電可能な2次電池を作製するための活物質であって、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_y\text{O}_x$ ($0 < x < 1.33$, $0 < y + z < 2$, M:Mnとは異なる少なくとも1種類以上の遷移金属) なる化学式によって規定されるスピネル型構造をもつ酸化物であって、Mnを置換する

元素BはLi, Mn, 酸素および遷移金属Mとは異なる少なくとも1種類以上の元素であることを特徴とする2次電池用活物質及びこれを用いたリチウム2次電池。

【請求項7】上記請求項6の活物質材料に、Li, Mn, 酸素, 遷移金属元素M, 置換元素B以外の少なくとも1種類以上の元素を、Mnの総量に対して、モル比で0.01%から10%まで添加して得られることを特徴とする2次電池用活物質及びこれを用いたリチウム2次電池。

10 【請求項8】リチウムイオンがインサージョンすることによって、充放電可能な2次電池を作製するための活物質であって、 $(\text{Li}, \text{A})_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{B}_y\text{O}_x$ ($0 < x < 1.33$, $0 < y + z < 2$, M:Mnとは異なる少なくとも1種類以上の遷移金属, A:Liとは異なる少なくとも1種類以上の元素, (Li, A)とは、Liと元素Aをともに含むことを表す。) なる化学式によって規定されるスピネル型構造をもつ酸化物であって、Mnを置換する元素BはLi, Mnおよび遷移金属Mとは異なる少なくとも1種類以上の元素であり、置換元素AはMg, Zn, Fe, Cu, Niであることを特徴とする2次電池用活物質及びこれを用いたリチウム2次電池。

【請求項9】上記請求項6の活物質材料に、Li, Mn, 酸素, 遷移金属元素M, 置換元素AおよびBとは異なる少なくとも一つの元素をMnの総量に対して、モル比で0.01%から10%まで添加して得られることを特徴とする2次電池用活物質及びこれを用いたリチウム2次電池。

30 【請求項10】リチウムイオンがインサージョンすることによって、充放電可能な2次電池を作製するための上記請求項1から9によって規定されるスピネル型酸化物であって、格子定数が8.10オングストロームより大きく8.25オングストロームより小さいことを特徴とする2次電池用活物質及びこれを用いたリチウム2次電池。

【請求項11】上記請求項1から9に記載の2次電池用活物質を用いたリチウム2次電池を電源として用いたことを特徴とする、携帯用情報通信機器、携帯用ビデオ、パソコン家庭用電化製品、電力用電力貯蔵システム、及び電気自動車。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液を用いたリチウム2次電池用活物質及びリチウムイオン2次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】情報化社会の発達に伴ってパソコン、携帯電話等の普及が、今後益々増大することが予想されるが、これに伴い携帯用機器の電源である電池の高エネルギー密度化、高容量化が益々要求されている。非水電解

液を用いたリチウム 2 次電池は電池電圧が高く、高エネルギー密度であるため、開発が盛んであり、実用化された電池も一部ある。しかし、現在、正極材料として用いている Mn 系スピネル材料には、実用化にあたっていくつかの問題点がある。

【0003】まず第一は、サイクル寿命の劣化である。スピネル型酸化物は、3 価のマンガンイオンがヤーンテラー不安定性を持っているために、充放電を繰り返すとその容量が著しく劣化する。また、第二には電解液中に Mn が溶けだして性能の劣化をもたらす、溶出という問題である。第三には、短絡や圧壊の際に正極が発熱や発火を起こすという、安全性の問題である。

【0004】これらは、いずれも正極活物質の構造安定性を増すことによって解決のできる問題点である。従来の正極材料では、これらを解決することが困難であったが、すでにいくつかの試みが報告されている。

【0005】テクノロジーファイナンス社による特開平 6-187933 号公報によると、Li と Mn の組成比を変えたスピネル型酸化物 $Li_{1-x}Mn_{1+x}O_4$ ($0 \leq x < 1.33$) を活物質として用いることにより、サイクル寿命の向上や溶出の防止を図っている。また、Mn のかわりに、Co で置換することによって同様のことを試みている。しかしながら、このような方法では初期容量自身をも低下させてしまうという問題点がある。

【0006】また、モリエナジー社の公開特許 (平 9-147867 号) によるならば、Li の Mn に対する組成比を高めたスピネル型酸化物において、Mn をさらに Co や Cr などの遷移金属元素で置換した $Li_{1-x}M_{1+x}O_4$ ($0 \leq x < 0.33$, M: Co, Cr などの遷移金属元素。) を、正極活物質として用いることで、サイクル寿命特性の向上を図っているが、実用化に必要とされる 1000 サイクル以上の寿命は得られていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来より様々な方法により正極材料の結晶構造を安定化し、電池の長寿命化、溶出防止、安全性の向上などが試みられている。しかし、長寿命化を図ると電池容量が低下したり、またこれとは逆に、高容量化を図ると安全性に問題を生じ、内部短絡が起こったときに発熱や発火が起きるという問題点があった。本発明は、長寿命で、且つ安全な高容量電池を供給するための、スピネル型酸化物正極活物質材料及びその製造方法を、提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の課題を達成するためには、 $Li_{1-x}Mn_{1+x}O_4$ ($0 < x < 1.33$) なる化学式によって規定されるスピネル型構造をもつ酸化物に Li, Mn, 酸素以外の少なくとも 1 種類以上の元素を添加した正極材料を用いるものである。Li と Mn の組成比を Li/Mn 比と呼ぶことにするならば、上記 Li

i/Mn 比を高めることは、格子定数を小さくするように作用しこのため結晶構造が安定化される。

【0009】このことは、サイクル特性の向上や溶出を防止するように作用し、電池寿命特性の向上という効果をもたらす。しかしながら、Li/Mn 比を高めるということは、理論容量の低下をもたらすことになり、実際の初期容量も低下することは避けられない。実際の電池においては、電池の容量が正極材料の容量によって規定されることになり、正極材料の容量低下は好ましいことではない。

【0010】本発明では、上記組成式 $Li_{1-x}Mn_{1+x}O_4$ ($0 < x < 1.33$) で規定されるスピネル型 Mn 酸化物正極材料に Li, Mn, 酸素以外の少なくとも 1 種類以上の元素を添加した材料を用いるものである。添加する元素としては、B, P, Mg, As, Sb, Zr, Na, Be, Y, Si, Al, C, F, Bi, Pb, Ge, Sn のうち少なくとも一つの元素を添加することが望ましく、その添加量は正極材料に含有される Mn の総量に対して、モル比で 0.01% から 10% までが望ましいが、これ以上添加してもこれ以下の量であっても問題はない。

【0011】特に、B, P, Sb の添加は結晶構造を変化させることなく、すなわち安定性を保ち、寿命特性を損なうことなく高容量化することができる。また、安全性を高めるという点からは Al, Si, Ga, Mg の置換が有効である。添加するための材料の組成比としては、 $Li_{1-x}Mn_{1+x}O_4$ なる組成式において $0.02 < x < 0.14$ とするのがもっとも適している。

【0012】また、本発明による正極材料を製造するには、以下のようにするものである。まず、母材料となる Mn 系スピネル型酸化物を作製する。このためには、リチウム原料として Li_2CO_3 , $LiOH$, $LiNO_3$, $LiCOOH$, Li_2O などを用い、マンガン原料としては MnO_2 (電解二酸化マンガン (EMD) であっても、化学的に精製された二酸化マンガン (CMD) であってもかまわない。), Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO , $MnCO_3$, $MnCOOH$, $MnOOH$ などを用いる。

【0013】これらを所定の組成比で混合するか、または溶液中で混合した後に沈殿乾燥したものを、原料として用いる。原料を空気中または酸素気流中で、40 時間焼成する。このときの焼成温度は、組成比にもよるがおよそ 600℃ ~ 900℃ の範囲が望ましい。添加物を加えるには所定の分量を、得られた母材料に後にこれを熱処理する。熱処理の温度は、400℃ から 900℃ の温度が望ましい。もちろん、熱処理をしなくても添加の効果はあるが、より望しくは熱処理を行う。

【0014】また、本課題を解決するために以下のような正極材料を用いるものである。上記活物質は、 $Li_{1-x}M_{1+y}Mn_{1+x-y}O_4$ ($0 < x < 1.33$, $0 < y < 2$,

10

20

30

40

50

M:Mnとは異なる少なくとも1種類以上の遷移金属)なる化学式によって規定されるスピネル型構造をもつ酸化物に、上記Li, Mn, 酸素および遷移金属元素M以外の少なくとも1種類以上の元素を添加して得られる。添加する元素としては、B, P, Mg, As, Sb, Zr, Na, Be, Y, Si, Al, C, F, Bi, Pb, Ge, Snのうち少なくとも一つであることが望ましい。

【0015】また、課題を解決するためには、 $Li_xM_yMn_zO_{10}$ ($0 < x < 1.33$, $0 < y + z < 2$, M:Mnとは異なる少なくとも1種類以上の遷移金属)なる化学式によって規定されるスピネル型構造をもつ酸化物であって、Mnを置換する元素BはLi, Mn, 酸素および遷移金属Mとは異なる少なくとも1種類以上の元素であることを特徴とする2次電池用活物質及びこれを用いたリチウム2次電池。Bとしては、遷移金属元素Mとは異なる遷移金属元素たとえば、Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, CuあるいはZnなどが望ましく、典型元素Al, Ga, In, Sn, Pbなどでもよい。また、Mg, Sr, Caなどのアルカリ度類金属でもよい。

【0016】また、本発明では課題を解決するために、上記正極材料を母材料としてさらに、Li, Mn, 酸素、遷移金属元素M、置換元素B以外の少なくとも1種類以上の元素を、添加したものである。添加する元素としては、B, P, Mg, As, Sb, Zr, Na, Be, Y, Si, Al, C, F, Bi, Pb, Ge, Snのうち少なくとも一つであることが望ましい。正極材料として用いるためには、添加した後に400℃から900℃間の温度で熱処理することが望ましい。

【0017】また、本課題を解決するために、 $(Li_xA_y)M_zMn_wB_vO_{10}$ ($0 < x < 1.33$, $0 < y + z < 2$, M:Mnとは異なる少なくとも1種類以上の遷移金属, A:Liとは異なる少なくとも1種類以上の元素。)なる化学式によって規定されるスピネル型構造をもつ正極活物質を用いたものである。ここで、 (Li_xA_y) とは、Liと元素Aをともに含むことを表す。Mnを置換する元素BはLi, Mnおよび遷移金属Mとは異なる少なくとも1種類以上の元素であり、置換元素AはMg, Zn, Fe, Cu, Niであることが望ましい。また、上記活物質にほかの元素を添加して、正極材料とすることもできる。

【0018】また、課題を解決するためには、これらスピネル型酸化物の格子定数が、8.10オングストロームより大きく8.25オングストロームより小さくなるようにしたものである。このように、格子定数が小さい物質を正極材料として選定することで、サイクル特性の改善が図られる。その手段としては、イオン半径の小さな元素を、置換元素として選定することや、焼成した後の冷却速度を出来るだけ遅くすることによってこれが達成で

きる。冷却速度は、3℃/分以下であることが望ましい。また、酸素気流中で焼成することも同様の効果を持つ。

【0019】本発明による正極活物質を用いて、2次電池正極を形成するには以下のような方法による。まず、正極活物質を導電材としての、カーボンとともに混練する。次いで、これに結着剤として樹脂バインダーを加えて、さらに混練した後電極基体上に塗布し、プレス乾燥する。負極としては非晶質系炭素材、黒鉛系炭素材などが好適である。

【0020】これらの負極材料には、上述以外の電極活物質であっても何ら発明の目的に影響を与えるものではない。たとえば、スズ酸化物なども使うことが出来る。また、電解質としては、例えばプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、などの非水溶媒に、例えば $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiPF_6$ 等から選ばれたリチウム塩を溶解させた有機電解液あるいはリチウムイオンの伝導性を有する固体電解質あるいはゲル状電解質などの電解質を用いることができる。

【0021】また、電池の構成上の必要性に応じて微孔性セパレータを用いても本発明の効果はなんら損なわれない。作製した正極、負極及びセパレータは、センターピンを心として巻き取られて筒状もしくは角形の容器中に挿入され、しかる後に電解液を注入して密封される。

【0022】本発明の電池の用途は、特に限定されない。請求項11に記載された用途が代表的なものであるが、その他にも、例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバー、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、発声入力機、メモリーカード、バックアップ電源、テープレコーダー、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンター、ハンディクリーナー、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステム等の機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オープン電子レンジ、食器洗い器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナー、医療機器、電気自動車、ゴルフカート、電動カート等の電源として使用することができる。また、これら民生用の他にも大型電力貯蔵システム、軍需用、宇宙用にも使用可能である。

【0023】即ち、正極活物質材料として、作用するものである。

【0024】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げ、本発明を説明する。尚、本発明は以下に述べる実施例に限定されるものではない。

【0025】(実施例1)まず、母材料である $\text{Li} \dots \text{Mn} \dots \text{O}$ を作製した。作製方法は、以下のようなものである。まず、炭酸リチウムと電解二酸化マンガ(EMD)を所定のモル比で混合する。この後、焼成温度650から900℃の間の温度で10時間から40時間程度焼成をする。雰囲気は、空気または酸素気流中でこれを行う。得られた母材料(本実施例では、 $x=0.08$)に、添加元素を加えた。添加元素を添加するための原料としてはホウ酸、磷酸塩、そのほか酸化物を用いたものである。添加の割合は、活物質材料中のMnのモル数に対して0.25%となるようにした。

表 1

添加元素	初期容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)	添加の効果
無し	107	98	
B	125	97.5	容量の増加。
P	128	98.2	容量の増加。
Al	105	99.5	サイクル特性の向上。溶出量低減。発熱抑制。
Si	102	99.3	発熱量抑制。
Mg	105	99.7	サイクル特性向上。溶出量低減。

【0028】これら添加元素は、結晶構造が安定化するように作用し、これによりサイクル特性の向上や、溶出の抑制、発熱発火を防止する安全性の向上に効果があることがわかる。

【0029】(実施例2)また、別の本発明の実施例を以下に示す。母材料として、 $\text{Li} \dots \text{Co} \dots \text{Mn} \dots \text{Mg} \dots \text{O}$ ($x=0.10$, $y=0.10$, $z=0.15$)を作製した。これにさらに、B, Sn, Bi, Pbを添加した。添加後の熱処理温度は、400℃として10時間の熱処理を行った。図1にサイクル特性を示す。これらいずれの場合にも、容量の向上が見られている。また、無添加材料に比べてサイクル特性の劣化は見られない。

【0030】(実施例3)さらに、本発明による正極材料を活物質として、放電特性のレート依存性を調べた結果を図2に示す。比較例として、無添加の正極材料を用いた場合を示す。無添加材料の組成式は、 $\text{Li} \dots \text{Mn} \dots \text{O}$ ($x=0.08$)である。無添加のスピンル型正極材料では、放電レート(ただし、1Cは1時間で充電することを意味する。2Cは満充電まで、0.5時間という意味である。)が高くなるにしたがって、容量が劣化してゆくのが見られるが、Sn, Inを添加した材料では、容量の劣化が少ないことがわかる。これらの添加物の作用は、正極活物質材料の電子伝導性を高めこれにより、高速の充放電に対して活物質の粒子がチャージアップすることを防ぐことにある。

【0026】混合した母材料と、添加材料は300℃から600℃の温度で、10時間空气中で熱処理をした。本実施例では、メッシュ径45ミクロンのふるいで分級し、結着剤、導電材とともに混練してアルミ箔上に塗布し、プレス後乾燥することで正極とした。 LiPF_6 を含有する非水電解液を用いて、充放電試験を行った。表1に、初期容量、100サイクル後の容量維持率、添加元素の効果を示す。

【0027】

【表1】

【0031】

【発明の効果】本発明により高容量、長寿命の2次電池用活物質が得られ、これにより携帯機器あるいは電気自動車に適用できる高容量、高安全、長寿命の電池及び組電池の提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による2次電池のサイクル特性図。

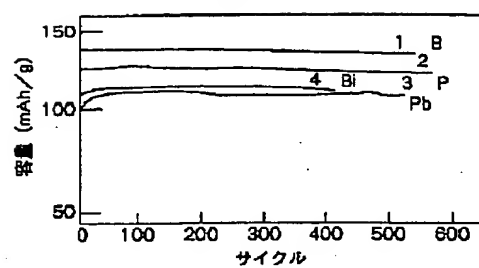
【図2】本発明による2次電池の放電容量と放電レートの関係を示す特性図。

【符号の説明】

1…活性質 $\text{Li} \dots \text{Co} \dots \text{Mn} \dots \text{Mg} \dots \text{O}$ ($x=0.10$, $y=0.10$, $z=0.15$)にホウ素を添加したときのサイクル特性、2… $\text{Li} \dots \text{Co} \dots \text{Mn} \dots \text{Mg} \dots \text{O}$ ($x=0.10$, $y=0.10$, $z=0.15$)にリンを添加したときのサイクル特性、3… $\text{Li} \dots \text{Co} \dots \text{Mn} \dots \text{Mg} \dots \text{O}$ ($x=0.10$, $y=0.10$, $z=0.15$)にビスマスを添加したときのサイクル特性、4… $\text{Li} \dots \text{Co} \dots \text{Mn} \dots \text{Mg} \dots \text{O}$ ($x=0.10$, $y=0.10$, $z=0.15$)に鉛を添加したときのサイクル特性、5… $\text{Li} \dots \text{Mn} \dots \text{O}$ ($x=0.08$, $y=0.10$, $z=0.15$)にスズを添加したときのレート特性、6… $\text{Li} \dots \text{Mn} \dots \text{O}$ ($x=0.08$, $y=0.10$, $z=0.15$)にインジウムを添加したときのレート特性、7…添加物を加えない活性質 $\text{Li} \dots \text{Mn} \dots \text{O}$ ($x=0.08$)のレート特性。

【 図 1 】

図 1



【 図 2 】

図 2

